

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОЭЛИМЕНТСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ЖИДКОГО УДОБРЕНИЯ NPK**

**Дурназаров Бекзод Орифжон ўғли  
Турсунходжаев Дониёр Абдукаххор ўғли  
Ташкентская химическая технология**

**Магистр химической технологии Института неорганических веществ  
Научный руководитель: д.т.н., проф. Эркаев А.У.**

Введение микроэлементов в технологический цикл производства удобрений в результате химического взаимодействия с компонентами удобрений может привести к переводу их в неусвояемые растениями формы, за счет этого возможно снижение содержания питательных веществ в удобрениях, а также влияние на физико - химические и механические свойства готовой продукции. В Узбекистане немаловажной проблемой является изыскание и вовлечение в процесс производства минеральных удобрений различных отходов гидрометаллургии, кислых стоков, содержащих микроэлементы, отработанных катализаторов и других видов вторичного сырья.

Карбоаммофоска является концентрированным тройным минеральным удобрением, содержащим азот одновременно в аммиачной и амидных формах. Однако в настоящее время этот вид удобрения не получил широкого распространения из-за неудовлетворительных физико-химических и структурно-механических свойств, которые выражаются в высокой гигроскопичности и слёживаемости, а также сложности ведения технологического процесса их получения. Название «карбоаммофоска» является тривиальным названием продукта, полученного на основе моноаммонийфосфата, карбамида и хлорида калия. В настоящее время на ряду с указанными солями могут быть использованы диаммонийфосфат и сульфат аммония. Введение этих солей позволяет существенно варьировать состав марки удобрения. Поэтому в дальнейшем вместо термина «карбоаммофоска» будет использоваться более общей термин – карбамид содержащие NPK-удобрения.

Установлено, что образование двойной соли  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  зависит температуры процесса от степени дисперсности и времени контактирования исходных веществ, содержания воды в исследуемой системе. Показано, что на фазовой диаграмме системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$  имеются два инконгруэнтно



плавящиеся соединения: первое –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  с эвтектикой при  $97^\circ\text{C}$  и 15%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и второе –  $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  с эвтектикой при  $102^\circ\text{C}$  и 16,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

При добавлении хлорида аммония к карбамиду температура плавления смеси понижается. Наиболее низкая температура плавления установлена для смеси, содержащей 80%  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и 20%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и равная  $95^\circ\text{C}$ . Визуальные наблюдения показали, что начиная с 25%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и выше при  $97^\circ\text{C}$  появляется жидкая фаза и выпадают кристаллы.

Эквимолекулярная смесь  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$  при нагревании обнаруживает два эффекта: один при  $115^\circ\text{C}$ , второй при  $125^\circ\text{C}$ . Иногда эффект проявляется при  $100^\circ\text{C}$ , он соответствует плавлению эвтектики между карбамидом и двойной солью. Рентгенограмма жидкой и твёрдой фаз эквимолекулярной смеси показала, что в жидкой фазе присутствует карбамид и двойная соль  $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ , а в твёрдой – двойная соль и хлорид аммония.

Таким образом, начало плавления всех смесей карбамида с хлоридом аммония (в области от 0 до 50%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) находится в интервале  $95 \div 100^\circ\text{C}$ , а температура плавления двойной соли снижается от  $115$  до  $105^\circ\text{C}$  в зависимости от соотношения в смеси карбамида, хлорида аммония и двойной соли.

При добавлении воды к двойной соли температура эндотермического эффекта, соответствующая её плавлению, понижается. Зависимость температур плавления двойной соли от содержания в ней воды представлена в

Установлено, что при увеличении содержания воды более чем на 5%(масс.) двойная соль  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  растворяется и разлагается.

Исходные смеси  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , взятые в соотношении 1:1 (мол.) выдерживались в термостате при  $80$  и  $115^\circ\text{C}$  в течение  $1 \div 25$  час. Нагретые образцы затем исследовались термографический и с помощью рентгенофазового анализа.

Установлено также, что скорость гидролиза карбамида зависит от ионной силы раствора. Это свидетельствует о том, что на кинетику реакции гидролиза карбамида существенное влияние оказывает концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Присутствие хлорида калия в пульпе понижает степень разложения карбамида. В газовую фазу выделяется только диоксид углерода, а аммиак связывается моноаммонийфосфатом в растворе с образованием диаммонийфосфата [36].

В работе показано влияние моноаммонийфосфата на разложение карбамида в концентрированных водных растворах. Установлено, что разложение карбамида в исследованных системах в интервале температур от  $100$  до  $150$  не сопровождается превращением ортофосфатов в другие более он



денсированные формы. Биурет в исследованных пробах, которые термостатировались при температуре ниже  $130^{\circ}\text{C}$  практически отсутствует; лишь в интервале температур  $130\div 150$  св пробе обнаруживается биурет в количестве  $1,0\div 1,5$  масс. %.

Термическое разложение карбамида в исследуемой системе хорошо описывается уравнением реакции второго порядка.

Таким образом, получено подтверждение протекания процесса разложения карбамида в системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  непосредственно до углеаммиакатов. На основе проведённых исследований авторы предположили протекание исследуемого процесса по ионному механизму. При разложении карбамида в присутствии моноаммонийфосфата в водных растворах значения pH в условиях эксперимента находятся в пределах  $3,0\div 6,0$ . В кислых средах возможно образование про тонированной формы карбамида.

Про тонированная форма обладает более высокой реакционной способностью. С повышением концентрации исходных компонентов, очевидно, возрастает и концентрация активной промежуточной формы, что приводит к увеличению разложения карбамида и снижению величины энергии активации процесса.

Изучению физико-химических свойств, гранулированных карбамид содержащих NPK-удобрений большое внимание, было уделено в. Автором были изучены гигроскопичность и слёживаемость карбоаммофосок в зависимости от содержания различных компонентов. Следует заранее оговориться, что под карбоаммофоской рассматривается система, в которую входят карбамид, моноаммонийфосфат и хлорид калия. По результатам проведённой работы сделан вывод о том, что соотношение  $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  оказывает слабое влияние на гигроскопичность карбоаммофоски.

Представленные данные показывают, что увеличения содержания карбамида в системе карбоаммофоски способствует снижению гигроскопичности, в то время как слёживаемость имеет экстремальный характер, минимум которой соответствует содержанию карбамида в системе 33% (мол.) при соотношении  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}=1:1$  (мол.). Экстремальный характер слёживаемости объяснялся автором с позиции выдвинутой им диффузионной теории слёживаемости, в соответствии с которой молекула двойной соли  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$  достаточно объёмна и обладает низкими диффундирующими свойствами и не способна образовывать прочных контактов между гранулами.



Это приводит к выводу что, увеличение содержания этой соли должно способствовать снижению слёживаемости. При низком содержании карбамида в системе образуется свободная соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , которая стимулирует высокую гигроскопичность системы и увеличивает слёживаемость, так как имеет достаточно малые размеры, что и объясняет сложный характер зависимости слёживаемости от карбамида.

Стоит отметить, что данные, полученные автором данной работы, находятся в некотором противоречии с результатами работы, в соответствии с которыми увеличение содержания карбамида приводит к увеличению гигроскопичности.

Помимо этого, в работе изучено влияние сульфата аммония и хлорида калия на гигроскопичность карбоаммофоски. Автором установлено, что увеличение содержания хлорида калия приводит к увеличению гигроскопичности за счёт увеличения содержания хлорида аммония в системе. Добавка сульфата аммония способствует снижению гигроскопичности лишь у двойной соли  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ , в то время как добавление его к карбамиду и смеси карбамида и хлорида калия увеличивает их гигроскопичность.

Влияние диаммонийфосфата  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  на гигроскопические свойства и слёживаемость карбамид содержащих NPK-удобрений изучено мало. В работе [39] представлены результаты изучения физико-химических свойств карбодиааммофоски марки 19:19:19, полученной при использовании фосфатно-аммиачной пульпы с мольным отношением  $[\text{NH}_3]: [\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,4$ , карбамида хлорида калия. Авторами отмечается существенное снижение слёживаемости (приблизительно в 20 раз) и снижение гигроскопичности по сравнению с продуктом марки 19:19:19, полученном при мольном отношении  $[\text{NH}_3]: [\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,0$ .

Положительные результаты по слёживаемости показали добавки октадециламина и смесь октадециламина и диатомита, которые полностью устранили слёживаемость.

Изучение влияния модифицирующих добавок на гигроскопические свойства показало, что опудривающие добавки такие как диатомид, каолин, аэросил и перлит дают отрицательные результаты и стимулируют гигроскопичность продукта. Положительные результаты дало использование поверхностно-активных веществ, таких как октадециламин, веретенное масло, стеарат кальция, остатки кубовых кислот в бензоле, парафин в бензине и полиакриламидная.



### **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. Повышение плодородия орошаемых почв путем внесения микроудобрений//Тез.докл. 7 Демчатского съезда Всесоюзн. Общества почвоведов. -1983.-№7.-Вып. 213. –С. 46-47.

2. Юсупов М. Эффективность минеральных удобрений с добавками микроэлементов на посевах хлопчатника в условиях Голодной степи//Агрохимия. -1986.-№3. –С.66-67.

3. Тайланов Н., Мамедханов Б., Сахатов Р. Эффективность микроудобрений на тонковолокнистом хлопчатнике//Изв. АН ТССР. Сер. биол. науки. -1985. -№8. –С.60-65.

4. Раkitин Ю.В. Химические регуляторы жизнедеятельности растений//Избранные труды.-М:Наука, 1983. –С.184.

5. Эртл Х. Пикс - регулятор роста хлопчатника//Хлопководство. -1986.-№5. -С. 56-59.

6. Сабарова А.К. Влияние азотных удобрений на показатели сеянцев хвойных пород в Предкамье Республики Башкортостан / А.К. Сабарова, А.Р. Сафрина / Уфа: КГАУ, 2009. - Т. 76, Ч. 2. - С. 230-233

7. Афанасьев С.В., Махлай В.Н., Умралиева М.В., Сайкин С.А. Экологически чистые смолы на основе карбамидоформальдегидного концентрата //Промышленная и экологическая безопасность как условие обеспечения качества продукции и услуг: Сб. трудов Всеросс. научно-практ. конф. 27 – 28 марта 2002. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2002. – С.153 – 154.

8. Гутиев И.О. Влияние азотного режима почвы на минеральное питание высокопродуктивных посевов озимых зерновых культур / И.О. Гутиев, Ю.И. Корчагина, А.М. Магурова и др.//Агрохимия. - М.:Наука, 1989.

